



AUSLEGESCHRIFT 1 086 832

F 26196 IVb/22a

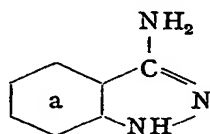
ANMELDETAG: 18. JULI 1958

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 11. AUGUST 1960

1

Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen, wasserunlöslichen Azofarbstoffen gelangt, wenn man Diazoniumverbindungen von Aminen der allgemeinen Formel



worin der Benzolkern a durch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein kann, mit Arylamiden von aromatischen oder heterocyclischen o-Oxycarbonsäuren oder von Acylessigsäuren, die frei von wasserlöslich machenden Gruppen, wie Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen, sind, in Substanz, auf der Faser oder auf einem anderen Substrat kuppelt und die so erhaltenen Farbstoffe mit metallabgebenden Mitteln behandelt.

Die Behandlung der verfahrensgemäß erhältlichen wasserunlöslichen Azofarbstoffe mit den metallabgebenden Mitteln kann nach der Kupplung in Substanz oder auf der Faser in bekannter Weise erfolgen. Bei der Herstellung der Farbstoffe auf der Faser ist es jedoch vorteilhaft, die metallabgebenden Mittel bereits dem Färbegrad zuzugeben und die Metallisierung der Farbstoffe während der Kupplung vorzunehmen. Dies ist ohne Schwierigkeiten möglich, da die Diazolösungen aus den verfahrensgemäß verwendeten Aminen selbst bei hohen Temperaturen eine in vielen Fällen außerordentlich große Beständigkeit gegenüber den metallabgebenden Mitteln besitzen. Als metallabgebende Mittel kommen z. B. Eisen, Chrom, Uran, Mangan, Aluminium, Blei, Cadmium, Zink, insbesondere jedoch Kobalt, Kupfer und Nickel in Betracht, die in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze oder als Komplexverbindungen zur Anwendung gelangen können.

Auf pflanzlichen Fasern, einschließlich solchen aus regenerierter Cellulose, erhält man nach den aus der Eisfarbentechnik bekannten Färb- und Druckverfahren Farbstoffe, die sich durch gute Echtheitseigenschaften auszeichnen. Besonders wertvoll sind die mit Kobalt-, Nickel- oder Kupferverbindungen erhältlichen grünen, violetten, blauen und blaugrünen Farbstoffe, die eine sehr gute Lichtechtheit besitzen. Die Herstellung der Farbstoffe auf pflanzlichen Fasern kann bei losem Material, Strangware oder Wickelkörpern in langen Flotten erfolgen, während Stückware in kontinuierlicher Weise gefärbt oder nach den Methoden des Basenaufdrucks bedruckt werden kann. Färbungen auf Stückware aus pflanzlichen Fasern sind teilweise reinweiß ätzbar und können außerdem

Verfahren zur Herstellung
von wasserunlöslichen Azofarbstoffen

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Ulrich Dreyer, Offenbach/M.-Bürgel,
und Dr. Werner Kirst, Offenbach/M.,
sind als Erfinder genannt worden

2

in bekannter Weise, beispielsweise unter Verwendung von Phenylhydrazin-p-sulfonsäure, reserviert werden.

Die Farbstoffe können auch auf tierischen Fasern, wie Wolle oder Seide sowie auf Fellen oder Pelzen, hergestellt werden, wobei ebenfalls wertvolle Färbungen von guten Echtheitseigenschaften erhalten werden.

Die Farbstoffe lassen sich ferner in Substanz herstellen und durch Behandlung mit metallabgebenden Mitteln in die Metallkomplexverbindungen überführen. Die Metallisierung wird zweckmäßig in organischen Lösungsmitteln, wie Aceton oder Dimethylformamid, in Gegenwart geringer Mengen Pyridin vorgenommen. Die so erhältlichen Metallkomplexverbindungen sind außerordentlich farbstark und in der Regel in Aceton, Alkohol oder Nitrocelluloseesterlösungen löslich und eignen sich daher zur Herstellung gefärbter Anstriche. Die in Substanz hergestellten Metallkomplexverbindungen können außerdem zum Färben von tierischen Fasern, wie Wolle oder Seide, sowie von synthetischen Fasern, wie Polyamid-, Polyurethan-, Acetylcellulose- oder Polyesterfasern, sowie zum Färben von hochmolekularen plastischen Massen verwendet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können als Azokomponenten Arylamide von aromatischen oder heterocyclischen o-Oxycarbonsäuren oder von Acylessigsäuren, beispielsweise solche der 2,3-Oxynaphthoesäure oder deren in 6-Stellung substituierten Derivate, der 2-Oxyanthracen-3-carbonsäure, der Kresotinsäuren, der Halogensalicylsäuren, der 4-Oxydiphenyl-3-carbonsäure, der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure, der 5-Oxy-1,2,1',2'-benzocarbazol-4-carbonsäure, der 3-Oxydiphenylenoxyd-2-carbonsäure, der 3-Oxydiphenylsulfid-2-carbonsäure, der Acetessigsäure, der Benzoylessigsäure oder der Terephthaloylbisessigsäure verwendet werden.

Als Aminoverbindungen, welche der obigen Formel entsprechen und bei dem vorliegenden Verfahren vorteilhaft verwendet werden können, seien z. B. genannt: 3-Aminoindazol, 3-Amino-4-chlorindazol, 3-Amino-5-chlorindazol, 3-Amino-6-chlorindazol, 3-Amino-6-methylindazol, 3-Amino-5-methoxyindazol, 3-Amino-5-methoxy-6-chlorindazol, 3-Amino-6-methoxyindazol oder 3-Amino-6-äthoxyindazol. Die Herstellung dieser in der Literatur zum Teil noch nicht beschriebenen Aminoverbindungen kann nach bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Diazotierung von o-Aminobenzonitrilen, Reduktion der Diazoverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure zu den Hydrazinverbindungen und Ringschluß in saurem Medium zu den 3-Aminoindazolen. Die so erhältlichen Indazole sind stabile, gut kristallisierende Verbindungen, die sich in mineralaurer Lösung in der üblichen Weise diazotieren lassen. Beim Neutralisieren der Diazolösungen scheiden sich die Diazoverbindungen in Form schwerlöslicher, stabiler Anhydroindazol-3-diazohydroxyde ab.

Die Farbstoffe sind den aus der französischen Patentschrift 981 432 bekannten, durch Kuppeln von diazotiertem 6- oder 7-Aminoindazol mit Arylamiden der 2,3-Oxynaphthoesäure und anschließende Metallisierung erhältlichen wasserunlöslichen Azofarbstoffen in den Licht- und Peroxydbleicheigenschaften der Baumwollfärbungen überlegen.

Beispiel 1

Baumwollgarn wird im Flottenverhältnis 1:20 30 Minuten in dem nachstehende Bade behandelt:

3 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol werden in 3 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 1,5 ccm Natronlauge von 38° Bé, 1,5 ccm Formaldehydlösung (30%ig) und 3 ccm warmem Wasser gelöst und mit 35° C warmem Wasser, 3 ccm rizinusölsulfonsaurem Natrium (50%ig), 5 ccm Natronlauge von 38° Bé und 30 g Natriumchlorid auf 1 l eingestellt.

Dann wird abgequetscht und 30 Minuten in dem nachstehenden Bade behandelt:

1,67 g 3-Amino-5-chlorindazol (F. 161 bis 162° C) werden in 4,1 ccm Salzsäure von 20° Bé und etwas warmem Wasser gelöst. Dann kühlt man durch Zugabe von Eis ab und gibt 4 ccm einer 20%igen Natriumnitritlösung hinzu. Nach Beendigung der Diazotierung verdünnt man mit lauwarmem Wasser auf etwa 800 ccm, gibt 1,4 g Natriumformiat und 20 g Natriumchlorid, gelöst in etwa 100 ccm Wasser, zu und stellt mit Wasser auf 1 l ein.

Die erhaltene weinrote Färbung wird gespült und 30 Minuten unter Steigerung der Temperatur auf etwa 90° C mit 3 g Kobalt(II)-chlorid und 2 ccm Essigsäure (50%ig) im Liter Wasser behandelt, wobei der Farbton nach Grün umschlägt. Anschließend wird mit 3 g Seife und 3 g Natriumcarbonat im Liter Wasser kochend geseift, gespült und getrocknet.

Man erhält eine kräftige dunkelgrüne Färbung von sehr guter Lichtechtheit und sehr guten Naßecheithen.

Beispiel 2

Baumwollstoff wird auf einem Zweiwalzenfoulard mit nachstehender Lösung geklotzt und getrocknet:

13,4 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol werden in 20 ccm Diglykol, 30 ccm rizinusölsulfonsaurem Natrium (50%ig) und 16,7 ccm Natronlauge von 38° Bé gelöst und mit 90° C warmem Wasser auf 1 l eingestellt. Dann wird im Flottenverhältnis 1:20 mit einer Diazolösung aus 1,67 g 3-Amino-5-chlorindazol entwickelt, die, wie im Beispiel 1 beschrieben,

hergestellt wird. Anschließend wird gespült und 30 Minuten unter Steigerung der Temperatur bis auf etwa 90° C in einem Bade behandelt, welches 3 g Nickelsulfat und 2 ccm Essigsäure (50%ig) im Liter Wasser enthält, gespült, mit 3 g Seife und 3 g Natriumcarbonat im Liter Wasser kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Man erhält eine kräftige violette Färbung von sehr guter Lichtechtheit und sehr guten Naßecheithen.

Verwendet man zur Metallisierung an Stelle von 3 g Nickelsulfat 2 g Kupfersulfat, so erhält man eine dunkelgraue Färbung von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 3

Baumwollstoff wird auf einem Zweiwalzenfoulard mit der nachstehenden Lösung geklotzt und getrocknet:

6,48 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol werden in 10 ccm Diglykol, 30 ccm rizinusölsulfonsaurem Natrium (50%ig) und 13,2 ccm Natronlauge von 38° Bé gelöst und mit 90° C warmem Wasser auf 1 l eingestellt.

Dann wird im Flottenverhältnis 1:20 mit einer Diazolösung entwickelt, die folgendermaßen hergestellt wird:

0,46 g 3-Amino-6-methoxyindazol (F. 202 bis 203° C), gelöst in 1,15 ccm Salzsäure von 20° Bé und etwas warmem Wasser, werden mit 1,13 ccm 20%iger Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend werden 0,55 g Natriumformiat, 0,5 ccm Ameisensäure sowie eine Lösung von 2 g Kobalt(II)-chlorid in etwas Wasser zugegeben. Dann wird mit 35° C warmem Wasser auf 1 l eingestellt.

Nach dem Einbringen des Färbegutes wird langsam auf 60° C und nach etwa 15 Minuten auf 90° C erwärmt, gespült, mit 3 g Seife und 3 g Natriumcarbonat im Liter Wasser kochend geseift, gespült und getrocknet.

Man erhält eine lebhaft grüne Färbung von sehr guter Lichtechtheit und sehr guten Naßecheithen.

Verwendet man im Entwicklungsbad an Stelle von 2 g Kobalt(II)-chlorid 2 g Nickelsulfat, so erhält man eine violette Färbung von gleichfalls guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 4

Baumwollstoff wird auf einem Zweiwalzenfoulard mit einer Lösung von 12,8 g 2,3-Oxynaphthoylaminobenzol, 30 ccm rizinusölsulfonsaurem Natrium (50%ig) und 19,2 ccm Natronlauge von 38° Bé in 1 l heißem Wasser geklotzt.

Der getrocknete Stoff wird mit der nachstehenden Druckpaste bedruckt:

8,2 g 3-Amino-6-methoxyindazol werden mit 21 ccm Salzsäure von 20° Bé und 20 ccm 20%iger Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazolösung rührt man in 500 g 8%ige Carboxymethylcellulose-Verdickung ein, welche zuvor mit 7,3 g Natriumacetat und 8,2 g Kobalt(II)-chlorid, gelöst in etwas Wasser, versetzt worden ist, und stellt mit Wasser auf 1 kg ein.

Dann wird bei etwa 80° C getrocknet, mit einer kochenden Lösung von 10 ccm Essigsäure (50%ig) im Liter Wasser behandelt, gründlich gespült, mit 3 g Seife und 3 g Natriumcarbonat im Liter Wasser kochend geseift und getrocknet.

Man erhält einen grünen Druck auf weißem Grund.

Man kann auch nach dem Bedrucken und Trocknen neutral oder sauer dämpfen, wodurch der Farbton an Farbstärke gewinnt.

Beispiel 5

Baumwollgarn wird im Flottenverhältnis 1 : 20 in dem nachstehenden Bade behandelt:

1,2 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol werden in 3,6 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 0,6 ccm Formaldehydlösung (30%ig) und 1,2 ccm heißem Wasser gelöst und mit Wasser von 35° C, 6 ccm Natronlauge von 38° Bé, 5 ccm rizinusölsulfonsaurem Natrium (50%ig) und 20 g Natriumchlorid auf 1 l eingestellt.

Nach 30 Minuten wird das Garn abgeschleudert und in dem nachstehenden Bade entwickelt:

0,8 g 3-Aminoindazol in Form der Diazoniumverbindung werden mit einer wässrigen Lösung von 1 ccm eines Einwirkungsproduktes von Äthylenoxyd auf einen Fettalkohol und 0,85 ccm Salzsäure von 20° Bé angeteigt und in 60° C warmem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 2,5 ccm Essigsäure (50%ig), 0,85 g Natriumacetat und 20 g Natriumchlorid versetzt und mit warmem Wasser auf 1 l eingestellt.

Man geht mit dem Färbegut bei etwa 60° C ein, wobei eine blautichigrote Färbung entsteht. Nach kurzer Zeit gibt man 2,8 g Kobalt(II)-chlorid, gelöst in etwas Wasser, hinzu und erwärmt langsam auf 90° C. Dabei schlägt der Farbton nach Grün um. Nach etwa 30 Minuten wird gespült, mit 3 g Seife und 3 g Natriumcarbonat im Liter Wasser kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Man erhält ein mittleres Grün von sehr guter Licht- und Waschechtheit.

Verwendet man in dem obigen Beispiel an Stelle von 2,8 g Kobalt(II)-chlorid 3,2 g Nickelsulfat, so erhält man eine violette Färbung und bei Verwendung von 3 g Kupfersulfat an Stelle von 2,8 g Kobalt(II)-chlorid eine blaugüne Färbung von ebenfalls guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 6

Baumwollgarn wird im Flottenverhältnis 1 : 20 30 Minuten in dem nachstehenden Bade behandelt:

0,9 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol werden in 1,8 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 1,45 ccm Natronlauge von 38° Bé, 0,9 ccm Formaldehydlösung (30%ig) und 0,9 ccm heißem Wasser gelöst und mit 35° C warmem Wasser, 3 g rizinusölsulfonsaurem Natrium (50%ig), 6 ccm Natronlauge von 38° Bé und 20 g Natriumchlorid auf 1 l eingestellt.

Das Garn wird abgeschleudert und in dem nachstehenden Bade entwickelt:

0,8 g 3-Amino-6-chlorindazol (F. 220 bis 222° C) in Form der Diazoniumverbindung werden mit einer wässrigen Lösung von 1 ccm eines Einwirkungsproduktes von Äthylenoxyd auf einen Fettalkohol und 0,85 ccm Salzsäure von 20° Bé angeteigt und in etwa 60° C warmem Wasser gelöst. Dann gibt man 2,5 ccm Essigsäure (50%ig), 0,85 g Natriumacetat und 20 g Natriumchlorid hinzu und stellt mit 60° C warmem Wasser auf 1 l ein.

Man behandelt etwa 15 Minuten bei 60 bis 70° C, gibt eine wässrige Lösung von 2,8 g Kobalt(II)-chlorid zu, erwärmt auf 90° C und behandelt etwa 30 Minuten bei dieser Temperatur. Dann wird gründlich gespült, mit 3 g Seife und 3 g Natriumcarbonat im Liter Wasser kochend nachbehandelt, gespült und getrocknet.

Man erhält eine olivgrüne Färbung von sehr guter Lichtechtheit.

Verwendet man im obigen Beispiel an Stelle von 2,8 g Kobalt(II)-chlorid 3 g Kupfersulfat, so erhält

man eine blaugüne Färbung von ebenfalls sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 7

Baumwollgarn wird im Flottenverhältnis 1 : 20 30 Minuten bei 35° C in dem nachstehenden Bade behandelt:

0,9 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol werden in 3 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 0,45 ccm Natronlauge von 38° Bé, 0,9 ccm Formaldehydlösung (30%ig) und 1 ccm heißem Wasser gelöst und mit 35° C warmem Wasser, 3 ccm rizinusölsulfonsaurem Natrium (50%ig), 6 ccm Natronlauge von 38° Bé und 20 g Natriumchlorid auf 1 l eingestellt.

Das geschleuderte Garn wird in dem nachstehenden Bade entwickelt:

1,48 g 3-Amino-6-methylindazol in Form der Diazoniumverbindung werden mit 1 g eines Einwirkungsproduktes von Äthylenoxyd auf einen Fettalkohol und 3,1 ccm Salzsäure von 20° Bé in 50° C warmem Wasser gelöst. Dann gibt man 4 g Natriumacetat, 2,15 ccm Essigsäure (50%ig) und 20 g Natriumchlorid hinzu und stellt mit 60° C warmem Wasser auf 1 l ein. Nach etwa 15 Minuten wird eine wässrige Lösung von 2,8 g Kobalt(II)-chlorid zugegeben, langsam auf 90° C erwärmt und etwa 30 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Dann wird gründlich gespült, mit 3 g Seife und 3 g Natriumcarbonat im Liter Wasser kochend geseift, gespült und getrocknet.

Man erhält eine olivgrüne Färbung von sehr guter Licht- und Waschechtheit.

Verwendet man in obigem Beispiel an Stelle von 2,8 g Kobalt(II)-chlorid 3,5 g Nickelsulfat, so erhält man eine violette Färbung von sehr guter Licht- und Waschechtheit.

Bei Verwendung von 3 g Kupfersulfat an Stelle von 2,8 g Kobalt(II)-chlorid erhält man ein grünstichiges Graublau von gleichfalls guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 8

Gebleichter Baumwollstoff wird auf dem Foulard mit nachstehender Lösung geklotzt und getrocknet:

6,7 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol werden heiß mit 30 ccm rizinusölsulfonsaurem Natrium (50%ig) und 12,8 ccm Natronlauge von 38° Bé gelöst und mit Wasser auf 1 l eingestellt.

Der Stoff wird mit einer Druckpaste bedruckt, welche in 1 kg 70 g phenylhydrazin-p-sulfonsaures Natrium, 50 g Natronlauge von 38° Bé, 380 g Wasser und 500 g Stärke-Tragant-Verdickung enthält.

Dann wird getrocknet und bei 70° C in dem nachstehenden Bade entwickelt:

4,35 g 3-Amino-6-methoxyindazol in Form der Diazoniumverbindung werden heiß in einer wässrigen Lösung von 2 g eines Einwirkungsproduktes von Äthylenoxyd auf einen Fettalkohol und 7,2 ccm Salzsäure von 20° Bé gelöst und mit 20 ccm Essigsäure (50%ig) sowie mit einer wässrigen Lösung von 20 g Natriumacetat und 6,6 g Kobalt(II)-chlorid versetzt. Dann wird mit 70° C warmem Wasser auf 1 l eingestellt.

Nach einem Luftgang von etwa einer Minute wird etwa 10 Sekunden in einem 90° C warmen Bade behandelt, das 10 ccm Essigsäure (50%ig) im Liter Wasser enthält, gespült, mit 1 g eines Kondensationsproduktes aus einer Aminoalkylsulfonsäure und einer

höhermolekularen Fettsäure und 3 g Natriumcarbonat im Liter Wasser geseift, gespült und getrocknet.

Man erhält eine Weißreserve auf grünem Grund.

Beispiel 9

Mischgarn aus Wolle und Zellwolle (50 : 50) wird im Flottenverhältnis 1 : 30 45 Minuten bei 55° C in dem nachstehenden Bade behandelt:

0,5g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol wird in 1 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 10 0,2 ccm Natronlauge von 38° Bé, 0,25 ccm Formaldehydlösung (30%ig) und 0,5 ccm heißem Wasser gelöst und mit 55° C warmem Wasser, 3 g eines Kondensationsproduktes aus höhermolekularen Fettsäuren und Eiweißabbauprodukten, 3 g Natriumcarbonat und 15 20 g Natriumchlorid auf 1 l eingestellt.

Anschließend wird mit einer Lösung von 30 g Natriumchlorid und 1 g Natriumcarbonat im Liter Wasser gespült und nach dem Abtropfen in der nachstehenden Lösung entwickelt:

0,74 g 3-Amino-6-methoxyindazol in Form der Diazoniumverbindung werden bei 70° C in einer wässrigen Lösung von 1 g eines Einwirkungsproduktes von Äthylenoxyd auf einen Fettalkohol und 1,7 ccm Salzsäure von 20° Bé gelöst. Dann gibt man 2 ccm Essigsäure (50%ig), 10g Natriumacetat und 3g Kobalt(II)-chlorid zu und stellt mit Wasser von 70° C auf 1 l ein.

Nach dem Einbringen des Färbegutes wird langsam auf 90° C erwärmt und 30 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Dann wird gespült und 20 Minuten bei 60° C mit 1 g eines Einwirkungsproduktes von Äthylenoxyd auf ein Alkylphenol und 1 g nitrilotriessigsäurem Natrium im Liter Wasser behandelt, gespült und getrocknet.

Man erhält eine grüne Ton-in-Ton-Färbung.

Verwendet man in dem obigen Beispiel an Stelle von 0,74 g 3-Amino-6-methoxyindazol 0,7 g 3-Amino-6-chlorindazol, ebenfalls in Form der Diazoniumverbindung, so erhält man eine olivgrüne Färbung.

Verwendet man an Stelle des Mischgarns aus Wolle und Zellwolle Naturseide, so erhält man ebenfalls eine olivgrüne Färbung.

Beispiel 10

Baumwollgarn wird im Flottenverhältnis 1 : 20 35 Minuten bei 35° C in dem nachstehenden Bade behandelt:

1 g 2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin wird in 2 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 0,4 ccm Natronlauge von 38° Bé, 1 ccm Formaldehydlösung (30%ig) und 1 ccm heißem Wasser gelöst und mit Wasser von 35° C, 3 g rizinusölsulfonsäurem Natrium und 10 ccm Natronlauge von 38° Bé auf 1 l eingestellt.

Das abgeschleuderte Garn wird im Flottenverhältnis 1 : 20 mit einer Diazolösung entwickelt, die folgendermaßen hergestellt wird:

0,55 g 3-Amino-6-methoxyindazol und 0,55 g Kobalt(II)-chlorid werden mit 1 ccm eines Einwirkungsproduktes von Äthylenoxyd auf einen Fettalkohol, 1,36 ccm Salzsäure von 20° Bé und 15 ccm Wasser gelöst. Dann gibt man 0,14 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung hinzu und diazotiert 30 Minuten. Anschließend versetzt man mit 3 ccm Essigsäure (50%ig), 10 g Natriumacetat, 1 g Kaliumbichromat und 20 g Natriumchlorid und stellt mit 50° C warmem Wasser auf 1 l ein.

Nach dem Einbringen des Färbegutes wird auf 90° C erwärmt und 30 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Dann wird gespült, mit 3 g Seife und 3 g

Natriumcarbonat im Liter Wasser kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Man erhält ein gelbstichiges Grün von guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 11

Baumwollgarn wird im Flottenverhältnis 1 : 20 30 Minuten bei 35° C in dem nachstehenden Bade behandelt:

0,98 g 1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino)-4-chlorbenzol werden in 3 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 0,5 ccm Natronlauge von 38° Bé und 6 ccm warmem Wasser gelöst und mit Wasser von 35° C, 3 g eines Kondensationsproduktes aus höhermolekularen Fettsäuren und Eiweißabbauprodukten und 10 g Natronlauge von 38° Bé auf 1 l Wasser eingestellt.

Das geschleuderte Garn wird in dem nachstehenden Bade behandelt:

0,56 g 3-Amino-6-chlorindazol werden unter Zusatz von 1 g eines Einwirkungsproduktes von Äthylenoxyd auf einen Fettalkohol mit 1,4 ccm Salzsäure 20° Bé und 1,4 ccm einer 20%igen Natriumnitritlösung diazotiert. Dann gibt man 3 ccm Essigsäure (50%ig), 10 g Natriumacetat, 20 g Kochsalz und 0,85 g Kupfersulfat zu und stellt mit etwa 40° C warmem Wasser auf 1 l ein.

Man behandelt 15 Minuten bei 40° C, erwärmt auf 90° C und behandelt 30 Minuten bei dieser Temperatur. Dann wird gründlich gespült, mit 3 g Seife und 3 g Natriumcarbonat im Liter Wasser kochend geseift, gespült und getrocknet.

Man erhält eine kräftige blauviolette Färbung von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 12

36 Gewichtsteile 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol werden mit 0,5 Gewichtsteilen eines Einwirkungsproduktes von etwa 20 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Oleylalkohol und 36 Volumteilen Natronlauge von 38° Bé angeteigt und 1/4 Stunde erwärmt. Die Paste wird dann mit 1000 Volumteilen heißem Wasser übergossen und durch Aufkochen in Lösung gebracht. Die so erhaltene Lösung läßt man unter gutem Rühren in eine Diazolösung einlaufen, die durch Diazotierung von 16,3 Gewichtsteilen 3-Amino-6-methoxyindazol in der üblichen Weise hergestellt wurde. Durch Kühlung wird hierbei die Temperatur der Reaktionslösung auf 25 bis 30° C gehalten. Nach Beendigung der Kupplung wird der entstandene rote Farbstoff abgesaugt und gewaschen.

Zur Überführung in die Kupferkomplexverbindung wird der feuchte Filterkuchen in 1000 Volumteilen Aceton aufgeschlämmt und mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 17,1 Gewichtsteilen kristallisiertem Kupfer(II)-chlorid und 25 Volumteilen Pyridin versetzt. Nach kurzem Rühren ist die Metallisierung beendet. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser auf etwa 3000 Volumteile verdünnt und mit 50 Volumteilen Salzsäure von 20° Bé angesäuert. Der so erhaltene Farbstoff wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet und ist ein blautichig-schwarzes Pulver, das im Leinölansstrich im Verschnitt mit einem Weißpigment graublau Töne liefert.

Verwendet man in obigem Beispiel an Stelle von 17,1 Gewichtsteilen Kupfer(II)-chlorid 24 Gewichtsteile kristallisiertes Kobalt(II)-chlorid und führt die Metallisierung unter Rühren 5 Stunden bei Zimmertemperatur durch, so erhält man die Kobaltkomplexverbindung in Form eines grünlich-schwarzen Pulvers,

das im Leinölanstrich im Verschnitt mit einem Weißpigment grüne Töne ergibt.

Zur Herstellung der Nickelkomplexverbindung ersetzt man in obigem Beispiel das Kupfer(II)-chlorid durch 24 Gewichtsteile kristallisiertes Nickelchlorid und führt die Metallisierung durch 5stündiges Rühren und Erhitzen unter Rückfluß durch. Man erhält ein dunkles Pulver, das sich in organischen Lösungsmitteln mit violetter Farbe löst und zur Herstellung von Lacken sowie zum Färben von hochmolekularen plastischen Massen sowie von synthetischen Fasern geeignet ist.

Beispiel 13

Baumwollstoff wird auf dem Foulard mit nachstehender Lösung geklotzt und getrocknet:

6 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol werden mit 10 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 20 g eines Netzmittels vom Typ der Ölsulfonate und 10 ccm Natronlauge von 38° Bé gelöst und mit 90° C warmem Wasser auf 1 l eingestellt.

Anschließend wird auf einem Dreiwalzenfoulard unter zweimaligem Tauchen mit der nachstehenden Diazolösung entwickelt:

2,8 g 3-Amino-4-chlorindazol, gelöst in 13,7 ccm Salzsäure von 20° Bé und 60 ccm Wasser, werden in eine Lösung von 1,34 g Natriumnitrit in 20 g Eiswasser eingetragen. Nach beendeter Diazotierung wird nach Zugabe von 20 g Natriumacetat mit Wasser auf 1 l eingestellt.

Nach einem Luftgang von etwa 30 Sekunden wird mit 80° C warmem Wasser behandelt, gespült, bei 60° C geseift, nochmals gespült und getrocknet. Die getrocknete Ware wird mit der nachstehenden Druckpaste bedruckt:

200 g Natriumformaldehydsulfoxylat,
50 g benzylsulfonilsaures Natrium 1 : 1,
100 g Kaliumcarbonat,
30 g Anthrachinonteig (30%ig),
350 g Stärke-Tragant-Verdickung,
270 g Wasser

1000 g.

Dann wird getrocknet, 7 Minuten gedämpft, mit 10 g Natriumcarbonat im Liter Wasser bei 80° C gespült und 20 Minuten bei 95 bis 100° C mit 1 g eines Einwirkungsproduktes von etwa 10 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Isododecylphenol, 1 g Natriumcarbonat, 1 g Kupfersulfat und 4 g Triäthanolamin im Liter Wasser nachbehandelt, gespült und getrocknet.

Man erhält eine blaugraue Färbung mit weißen Ätzeffekten.

Verwendet man in obigem Beispiel zur Metallisierung ein Bad, welches im Liter Wasser 1 g eines Einwirkungsproduktes von etwa 10 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Isododecylphenol, 3 g Natriumcarbonat, 1,2 g Kobalt(II)-chlorid und 2,5 g Aminoessigsäure enthält, so erhält man eine Grünfärbung mit weißen Ätzeffekten.

Durch die Mitverwendung von Küpenfarbstoffen in der Ätzdruckpaste lassen sich ferner Bunteffekte auf blaugrauem bzw. grünem Grund herstellen.

Beispiel 14

Chromgegerbte und vorgeweichte weiße Lammfelle werden im Verhältnis Trockengewicht zu Farbbad 1:20 90 Minuten bei 38 bis 40° C in dem nachstehenden Bade behandelt:

0,5 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol werden in 1,5 ccm denaturiertem Äthylalkohol, 0,17 ccm Natronlauge (32%ig), 0,5 ccm Formaldehydlösung (30%ig) und 0,5 ccm Wasser gelöst und in ein Bad eingetragen, welches im Liter Wasser 3 g eines Kondensationsproduktes aus höhermolekularen Fettsäuren und Eiweißabbauprodukten, 5 ccm Formaldehydlösung (30%ig), 10 ccm Natronlauge (32%ig) und 100 g Natriumchlorid enthält.

Anschließend werden die Felle 10 Minuten mit einer Lösung von 50 g Natriumchlorid, 2 g Natriumbicarbonat und 2 g Natriumcarbonat im Liter Wasser behandelt. Dann läßt man abtropfen und behandelt in dem etwa 40° C warmen Entwicklungsbad, welches in 1 l Wasser 0,63 g 3-Amino-6-chlorindazol in Form einer in der üblichen Weise hergestellten Diazoniumverbindung, 0,2 g eines Einwirkungsproduktes von etwa 20 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Octodecylalkohol, 20 g Natriumchlorid, 4 ccm Essigsäure (50%ig) und 10 g Natriumacetat enthält. Nach etwa 1 Stunde werden 4 g Kupfersulfat, gelöst in Wasser, zugegeben. Dann wird auf 65° C erwärmt und 2 bis 3 Stunden bei dieser Temperatur behandelt. Anschließend legt man die Felle 1 Stunde in ein 30° C warmes Bad, welches im Liter Wasser 3 ccm Ameisensäure (85%ig) und 1 g Schwefelsäure (96%ig) enthält, spült kalt, bestreicht die Lederseite mit einer Natriumchloridlösung, lickert, trocknet und läutert.

Man erhält eine Graufärbung von sehr guter Leuchtbarkeit.

Die nachstehende Tabelle enthält noch eine Anzahl von weiteren erfindungsgemäß verwendbaren Komponenten sowie die Farbtöne der daraus auf der Faser erhältlichen Azofarbstoffe, die ebenfalls gute Echtheitseigenschaften besitzen.

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton		
		Kobaltkomplexverbindung	Nickelkomplexverbindung	Kupferkomplexverbindung
3-Aminoindazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol	blaustichiges Grün	—	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol	desgl.	Violett	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol	desgl.	—	Blaugrün
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	Grüngrau	blaustichiges Bordo	desgl.
desgl.	1-(6'-Brom-2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	Grün	rotstichiges Dunkelblau	desgl.
desgl.	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino)-4-chlorbenzol	—	Violettbraun	Violett

Diazokomponente	Azokomponente	Kobaltkomplex- verbindung	Farbton Nickelkomplex- verbindung	Kupferkomplex- verbindung
3-Amino-5-chlor-indazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	—	Korinth	grünstichiges Dunkelgrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	—	desgl.	Dunkelgrau
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	—	dunkles Rotbraun	grünstichiges Dunkelgrau
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-methoxydiphenylenoxyd	—	desgl.	desgl.
3-Amino-6-chlor-indazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	Olivgrün	stumpfes Rotviolett	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol	bräunliches Grün	Bordo	rotstichiges Grau
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	Olivgrün	Korinth	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	blaustichiges Grün	desgl.	desgl.
desgl.	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	desgl.	blaustichiges Violett	Blaugrün
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol	Grün	—	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	desgl.	—	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol	desgl.	—	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-5-chlorbenzol	desgl.	—	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	desgl.	—	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	desgl.	—	desgl.
desgl.	1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboylamino)-2-methylbenzol	desgl.	—	Grün
3-Amino-6-methyl-indazol	2,3-Oxynaphthoylaminobenzol	Olivgrün	Korinth	grünstichiges Graublau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol	desgl.	Violett	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	desgl.	blaustichiges Bordo	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	desgl.	Violett	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol	desgl.	blaustichiges Bordo	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol	desgl.	Violett	desgl.
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	desgl.	desgl.	desgl.
desgl.	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino)-4-chlorbenzol	Dunkelgrau	Dunkelviolet	rotstichiges Dunkelblau
3-Amino-6-methoxy-indazol	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	lebhaftes Grün	rotstichiges Dunkelblau	—
desgl.	4,4'-Bis-(2'',3''-oxynaphthoylamino)-3,3'-dimethoxydiphenyl	Grün	Korinth	—
desgl.	1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboylamino)-2-methylbenzol	gelbstichiges Grün	Grün	—

Diazokomponente	Azokomponente	Kobaltkomplex- verbindung	Farbton Nickelkomplex- verbindung	Kupferkomplex- verbindung
3-Amino-6-methoxy-indazol	1-(5'-Oxy-1',1'',2',2''-benzo-carbazol-4'-carboylamino)-4-methoxybenzol	Dunkelbraun	Dunkelgrau	—
desgl.	Terephthaloylbis-(1-acetylamino-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol)	olivstichiges Gelb	Altgold	—
desgl.	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino)-4-chlorbenzol	Dunkelgrau	Korinth	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethylbenzol	lebhaftes Grün	Violett	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol	Grün	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol	gelbstichiges Grün	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-5-chlorbenzol	Grün	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol	gelbstichiges Grün	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-5-chlorbenzol	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-äthoxybenzol	desgl.	Rotbraun	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-methylbenzol	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,3-dimethylbenzol	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-Oxy-4-methylbenzol-2-carbonsäurephenylamid	Olivgrün	Olivgrün	grünstichiges Grau
desgl.	1-Oxy-4,5-dichlorbenzol-2-carbonsäurephenylamid	Grüngrau	Rotbraun	Graugrün
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	gelbstichiges Grün	Violett	—
desgl.	1-(4'-Oxydiphenyl-3'-carboylamino)-2-methoxybenzol	Olivgrün	Grüngrau	Grüngrau
3-Amino-6-äthoxy-indazol (F. 222 bis 224° C)	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-5-chlorbenzol	gelbstichiges Grün	Violett	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol	Grün	Violett	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	gelbstichiges Grün	desgl.	Blaugrau

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton		
		Kobaltkomplex- verbindung	Nickelkomplex- verbindung	Kupferkomplex- verbindung
3-Amino-6-äthoxy- indazol (F. 222 bis 224° C)	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol	Grün	Violett	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- naphthalin	desgl.	desgl.	—
desgl.	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoyl- amino)-2-methoxybenzol	gelbstichiges Grün	Violettblau	Blaugrün
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- naphthalin	Grün	Violett	Blaugrau
desgl.	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboyl- amino)-4-chlorbenzol	grünstichiges Grau	Korinth	—
desgl.	1-Oxy-4-methylbenzol-2-carbon- säurephenylamid	Olivgrün	Violettgrau	Grau
desgl.	1-Oxy-4,5-dichlorbenzol- 2-carbonsäurephenylamid	Grau	desgl.	desgl.
desgl.	1-(4'-Oxydiphenyl-3'-carboyl- amino)-2-methoxybenzol	Olivgrün	Blaugrün	grünstichiges Grau

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton			
		Eisenkomplex- verbindung	Zinkkomplex- verbindung	Urankomplex- verbindung	Cadmium- komplex- verbindung
3-Amino-6-methoxy- indazol	1-(2',3'-Oxynaphthoyl- amino)-2-methoxy-4-chlor- 5-methylbenzol	Korinth	Violett	Rotviolett	Violett

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton	
		Kobaltkomplexverbindung	Kupferkomplexverbindung
3-Amino-4-chlorindazol	2,3-Oxynaphthoylaminobenzol	Grün	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2-methylbenzol	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2-methoxybenzol	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2-äthoxybenzol	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 4-methoxybenzol	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2-methyl-4-methoxybenzol	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2,5-dimethoxybenzol	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 4-äthoxybenzol	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 3-nitrobenzol	Blaugrün	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2-methyl-4-chlorbenzol	Grün	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- 2-methoxy-5-chlorbenzol	desgl.	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)- naphthalin	desgl.	desgl.
desgl.	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoyl- amino)-2-methoxybenzol	desgl.	—

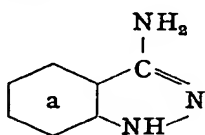
Diazokomponente	Azokomponente	Farbton	
		Kobaltkomplexverbindung	Kupferkomplexverbindung
3-Amino-4-chlorindazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-chlorbenzol	Grün	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	desgl.	—
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	desgl.	grünstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol	desgl.	Blaugrau
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-methoxydiphenylenoxyd	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethylbenzol	desgl.	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-5-chlorbenzol	Blaugrün	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-methylbenzol	Grün	—
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,3-dimethylbenzol	desgl.	—
desgl.	4,4'-bis-(2'',3''-oxynaphthoylamino)-3,3'-dimethoxydiphenyl	Oliv	—
desgl.	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino)-4-chlorbenzol	Blaugrau	—
desgl.	1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboylamino)-2-methylbenzol	gelbstichiges Grün	—
desgl.	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzo-carbazol-4'-carboylamino)-4-methoxybenzol	Violettbraun	—
desgl.	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzo-carbazol-4'-carboylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	Korinth	—
3-Amino-5-methoxyindazol	2,3-Oxynaphthoylamino-benzol	Olivgrün	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol	desgl.	rotstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol	desgl.	grünstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-äthoxybenzol	desgl.	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-methoxybenzol	desgl.	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	desgl.	rotstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol	desgl.	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-äthoxybenzol	desgl.	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-nitrobenzol	blaustichiges Olivgrün	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-chlorbenzol	Olivgrün	Violettgrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-5-chlorbenzol	desgl.	grünstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	desgl.	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	desgl.	desgl.

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton	
		Kobaltkomplexverbindung	Kupferkomplexverbindung
3-Amino-5-methoxyindazol	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoyl-amino)-2-methoxybenzol	Olivgrün	grünstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-chlorbenzol	desgl.	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	desgl.	desgl.
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	desgl.	grünstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol	desgl.	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-5-chlorbenzol	blautichiges Olivgrün	Blaugrau
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-methoxydiphenylenoxyd	gelbstichiges Olivgrün	grünstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboyl-amino)-4-chlorbenzol	grau	rotstichiges Dunkelblau
desgl.	1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboyl-amino)-2-methylbenzol	gelbstichiges Grün	Grün
desgl.	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzo-carbazol-4'-carboylamino)-4-methoxybenzol	Braun	Violettgrau
desgl.	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzo-carbazol-4'-carboylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	desgl.	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethylbenzol	blautichiges Olivgrün	Blaugrau
3-Amino-5-methoxy-6-chlor-indazol	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	Blaugrün	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol	Grün	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-5-chlorbenzol	Olivgrün	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	Grün	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol	Blaugrün	desgl.
desgl.	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoyl-amino)-2-methoxybenzol	Grün	desgl.
desgl.	1-(2'-Oxycarbazol-3'-carboyl-amino)-4-chlorbenzol	Grau	Dunkelblau
3-Amino-6-methylindazol	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-äthoxybenzol	Grün	rotstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-methoxybenzol	desgl.	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	desgl.	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,5-dimethoxybenzol	desgl.	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-äthoxybenzol	desgl.	rotstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-nitrobenzol	desgl.	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin	desgl.	desgl.

Diazokomponente	Azokomponente	Farbton	
		Kobaltkomplexverbindung	Kupferkomplexverbindung
3-Amino-6-methylindazol	1-(6'-Brom-2',3'-oxynaphthoyl-amino)-2-methoxybenzol	Grün	grünstichiges Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-chlorbenzol	desgl.	Blaugrau
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-5-chlorbenzol	desgl.	desgl.
desgl.	2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-methoxydiphenylenoxyd	Olivgrün	desgl.
desgl.	1-(2'-Oxyanthracen-3'-carboyl-amino)-2-methylbenzol	gelbstichiges Grün	Grün
desgl.	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzo-carbazol-4'-carboylamino)-4-methoxybenzol	Braun	rotstichiges Blaugrau
desgl.	1-(5'-Oxy-1',2',1'',2''-benzo-carbazol-4'-carboylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol	desgl.	desgl.
desgl.	1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dimethylbenzol	Grün	gedecktes Blau
desgl.	1-(6'-Methoxy-2',3'-oxynaphthoyl-amino)-2-methyl-5-chlorbenzol	gelbstichiges Grün	Blaugrün
desgl.	1-(6'-Methoxy-2',3'-oxynaphthoyl-amino)-2-methoxybenzol	desgl.	desgl.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Diazoniumverbindungen von Aminen der allgemeinen Formel



worin der Benzolkern a durch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein kann, mit Arylamiden von aromatischen oder heterocyclischen o-Oxycarbonsäuren oder von

Acylessigsäuren, die frei von wasserlöslich machenden Gruppen sind, in Substanz, auf der Faser oder auf einem anderen Substrat kuppelt und die so erhaltenen Farbstoffe mit metallabgebenden Mitteln behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit den metallabgebenden Mitteln während der Kupplung vornimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als metallabgebende Mittel Kobalt-, Nickel- oder Kupferverbindungen verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Französische Patentschrift Nr. 981 432.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung sind zwei Färbetafeln mit Erläuterung ausgelegt worden.